

日 本 国 特 許
JAPAN PATENT OFFICE

PCI/JP03/13924
REC'D 21 NOV 2003
JPO
30.10.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 1月31日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-022925
[ST. 10/C]: [JP2003-022925]

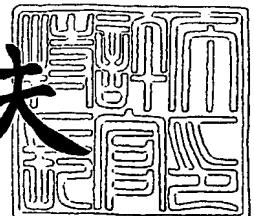
出 願 人
Applicant(s): セントラル硝子株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 8月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



Best Available Copy

出証番号 出証特2003-3061654

【書類名】 特許願
【整理番号】 03K1242
【提出日】 平成15年 1月31日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C07C 43/02
G03F 07/039

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県川越市今福中台 2 8 0 5 番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所内

【氏名】 小林 悟

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県川越市今福中台 2 8 0 5 番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所内

【氏名】 辻下 徹

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区神田錦町 3 丁目 7 番地 1 セントラル硝子株式会社内

【氏名】 前田 一彦

【特許出願人】

【識別番号】 000002200

【氏名又は名称】 セントラル硝子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100108671

【弁理士】

【氏名又は名称】 西 義之

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013837

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

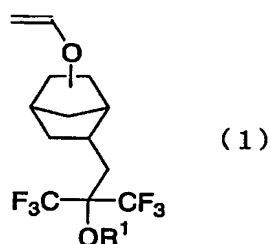
【書類名】 明細書

【発明の名称】 含フッ素ビニルエーテルを使用した含フッ素共重合体、ならびに含フッ素共重合体を使用したレジスト材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (1) で表される含フッ素ビニルエーテル (A) およびモノマー (B) を主たるモノマー成分として共重合することにより得られる含フッ素共重合体であって、モノマー (B) がアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルから選ばれる少なくとも 1 種または 2 種以上のモノマーである含フッ素共重合体。

【化 1】

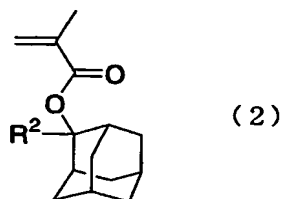


(式中、 R^1 は $-\text{H}$ または炭素数 1 ~ 8 のアルキル基で、アルキル基の場合は酸素原子を含んでもよい。)

【請求項 2】 モノマー (B) が酸不安定基を含有するアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルである請求項 1 記載の含フッ素共重合体。

【請求項 3】 モノマー (B) が一般式 (2) で表されるメタクリル酸エステルである請求項 1 または 2 に記載の含フッ素共重合体。

【化 2】



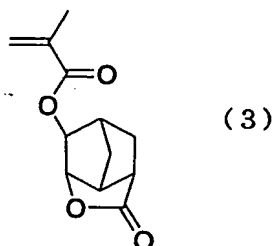
(式中、 R^2 は $-\text{CH}_3$ または $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 。)

【請求項 4】 モノマー (B) が、その構造中の少なくとも一部にラクトン環を有するアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルである請求項 1 に記

載の含フッ素共重合体。

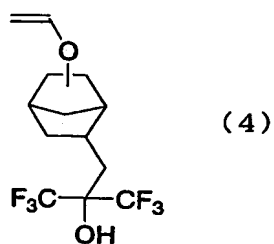
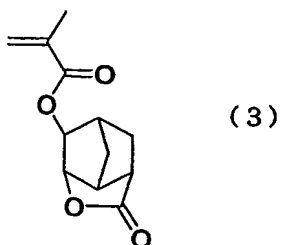
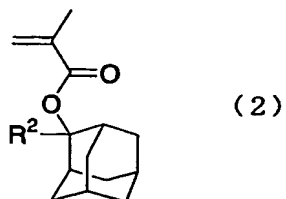
【請求項 5】 モノマー (B) が構造式 (3) で表されるメタクリル酸エステルである請求項 1 または 4 に記載の含フッ素共重合体。

【化 3】



【請求項 6】 下記の構造式 (2)、(3)、(4) で表される 3 種類のモノマーを主たる成分として共重合することにより得られる請求項 1 に記載の含フッ素共重合体。

【化 4】



(式中、 R^2 は $-CH_3$ または $-CH_2CH_3$ 。)

【請求項 7】 請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の含フッ素共重合体を使

用したレジスト材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、含フッ素ビニルエーテルを使用した含フッ素共重合体、ならびに含フッ素共重合体を使用したレジスト材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

レジスト材料の開発（例えば、非特許文献1参照。）において、現在レジストの主流タイプは光照射により発生する酸を触媒とし、その酸による樹脂の化学変化に伴ってアルカリに対する樹脂の溶解性を増加させるポジ型レジスト材料である。近年の半導体素子の小型化に伴い、より微細な加工に向けた光の短波長化に対応したレジスト材料が望まれている。そこでのレジストの特性としては、真空紫外領域の波長に対する高い透明性が必要となる。これまでのレジストに使用されているノボラック樹脂は透明性が不十分であるといった問題があったが、近年の研究開発によりアクリル系樹脂が比較的良好なレジスト特性を有する可能性があることがわかってきた（例えば、非特許文献1参照。）。しかしながらアクリル系樹脂は、真空紫外域の光を吸収するカルボニル構造を含有するために透明性において未だに不十分なところもあり、さらなる改良が望まれている。

【0003】

一方、含フッ素高分子は耐熱性や耐薬品性に優れるために、種々の用途に使用されてきた。中でも非晶性の含フッ素高分子は、それら性能に加えて、真空紫外領域波長に対する高い透明性から光ファイバーやレジスト材料といった分野においても使用および研究されている（例えば、特許文献1参照。）。しかしながらこれまでの含フッ素モノマーはアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル類との共重合性に劣ることから、アクリル系モノマーと含フッ素モノマーとの複合は困難なものであった。すなわち当該用途に対しては、カルボニル構造を含まず、フッ素原子を含み、アクリル系モノマーとの共重合性に優れるといったモノマーおよびそれを使用した共重合体が望まれている。

【0004】

【非特許文献1】

Y. Kamon, et. al, J. Photopolym. Sci. Technol., 15, 535(2002).

【特許文献1】

特開 2002-201231号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、光の散乱や吸収が少なく、高透明性が要求されるポリマー材料となる透明な含フッ素共重合体ならびにその含フッ素共重合体を使用したレジスト材料を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

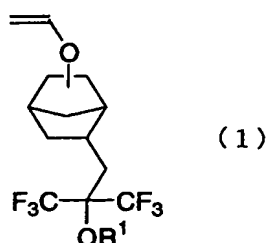
本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、含フッ素ビニルエーテルを使用した共重合体が前記の課題を解決するのに有効であることを見出し本発明に至った。具体的には、特定の含フッ素ビニルエーテルは各種のアクリル系モノマー群との共重合が可能であり、さらには、得られた含フッ素重合体が各種の有機溶媒に溶解すると同時に高い透明性を有することを見出した。

【0007】

すなわち、本発明は下記の一般式(1)で表されるような含フッ素ビニルエーテル(A)およびモノマー(B)を主たるモノマー成分として共重合することにより得られる含フッ素共重合体であって、モノマー(B)がアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルから選ばれる少なくとも1種または2種以上のモノマーである含フッ素共重合体、ならびに含フッ素重合体を使用したレジスト材料を提供するものである。

【0008】

【化5】



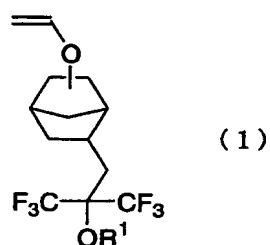
(式中、R¹は-Hまたは炭素数1～8のアルキル基で、アルキル基の場合は酸素原子を含んでもよい。)

【0009】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明の含フッ素共重合体を得るための主たるモノマー成分のひとつである含フッ素ビニルエーテル (A) は、下記の一般式 (1) で表される。

【0010】

【化6】



(式中、R¹は-Hまたは炭素数1～8のアルキル基で、アルキル基の場合は酸素原子を含んでもよい。)

【0011】

ここで、ヘキサフルオロイソプロパノール単位 ($-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{OH}$) に由来した単位はフッ素原子による透明性の向上とともに、ポリマーとなった場合に基材への密着性を向上させると同時に、現像時のアルカリ水溶液に対する溶解性を向上させる作用をもたらす。

【0012】

モノマー (B) はアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルから選ばれる少なくとも1種である。これらは1種または2種以上を複合して使用すること

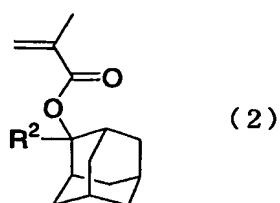
ができる。すなわち、ここで使用できるアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルにおいてはその構造には制限なく、例えば、フッ素などのハロゲン、フッ素を含有してもよいアルキル基、さらにはアルコールやカルボン酸などの官能基をその一部に有してもよいアダマンタン環、ノルボルネン環、ラクトン環などを使用することができる。また一部にフッ素を有してもよいアルキル基を側鎖に有するアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル、ヘキサフルオロカルビノール基を有するアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルも使用が可能である。

【0013】

本発明によると、ポジ型レジストとしての特性を発現させるために、ここでのアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルは、酸不安定基を含有するものを使用することができる。それらを例示すると、t-Buアクリレート、t-Buメタクリレート、2-メチルアダマンチルアクリレート、2-エチルアダマンチルアクリレート等が挙げられるが、下記の一般式(2)で表されるようなアダマンタン構造を含有するものは、耐エッチング特性を向上させることから好ましいものとして例示できる。

【0014】

【化7】



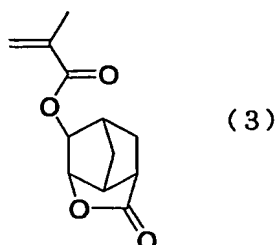
(式中、 R^2 は $-CH_3$ または $-CH_2CH_3$ 。)

【0015】

一方、下記の構造式(3)で表されるようなメタクリル酸エステルは、耐エッチング性を向上させるとともに、基材への密着性を向上させることから好ましいものとして例示できる。

【0016】

【化 8】



【0017】

本発明の含フッ素共重合体における含フッ素ビニルエーテル（A）およびモノマー（B）の比率は、特に限定されることなく任意の範囲が選択される。但し、本発明の含フッ素重合体が高い透明性、高い解像度を示すために、含フッ素ビニルエーテル（A）およびモノマー（B）に基づく単位が含フッ素重合体中に0.1モル%以上含有されることが望ましい。より好ましくは含有率が1モル%以上である。

【0018】

本発明の含フッ素共重合体は、性能を損なわない限りにおいて、その他のモノマーを共重合することができる。また数種を複合して使用することもできる。それらを例示するならば、エチレン、プロピレンなどの α -オレフィン類、ノルボルネン、シクロヘキセンなどの環状オレフィン類、本発明以外のビニルエーテル、ビニルエステル、アクリル酸またはメタクリル酸、 α -トリフルオロメチルアクリル酸、 α -トリフルオロメチルアクリル酸エステル、アリルエーテル、スチレン、ビニルシラン、無水マレイン酸、アクリロニトリル等が挙げられる。そしてそれらはフッ素原子、酸素等のヘテロ原子や、官能基を含有していてもよく、またアダマンチル基のように環状構造の有機基を有していても、さらには、酸の作用で脱離するような反応性基を含有していてもよい。またテトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロイソブテン、ヘキサフルオロプロピレン、トリフルオロエチレン、パーフルオロビニルエーテル、オクタフルオロシクロペンテン等のフルオロオレフィンも使用することができる。

【0019】

共重合体中におけるその他モノマーの比率は、特に限定されることなく任意の

範囲が選択されるが、本発明の含フッ素共重合体の主成分である含フッ素ビニルエーテル (A) およびモノマー (B) に基づく単位がそれぞれ共重合体中に 1 モル%以上含有されることが望ましいことから、その他のモノマー成分は 98 モル%以下が望ましい。

【0020】

本発明の含フッ素重合体の数平均分子量は、通常 1,000～1,000,000、好ましくは 2,000～100,000 の範囲が適切である。分子量がそれよりも小さい場合には、高分子化合物としての強度が不十分であったり、各種材料として使用した場合の耐熱性に劣る。また、分子量は 100,000 を超える場合には溶剤への溶解性に劣る。

【0021】

本発明の含フッ素重合体の製造方法としては、特に限定されるものではないが、アニオン重合、ラジカル重合、カチオン重合、配位重合など公知の方法が採用できる。好ましくはラジカル重合が採用される。その際の重合形態としてはバルク重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合など公知の方法を使用できる。重合反応の温度は、重合方法や重合の形態、重合開始剤の種類等によって適宜選定でき、具体的には 20～200℃が、好ましくは 40～120℃である。ラジカル重合開始剤の例としては、特に限定されるものではないが、例としてアゾ系化合物、過酸化物系化合物、レドックス系化合物があげられる。

【0022】

本発明の含フッ素重合体を製造する際の重合反応においては、溶媒を使用して行ってもよい。その溶媒としては特に限定されないが、重合を大きく阻害しないものが望ましく、アセトン等のケトン系溶剤、トルエン等の芳香族系溶剤、シクロヘキサン等の炭化水素系溶剤、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶剤、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤が例示される。またメルカプタンのような分子量調整剤を併用してもよい。

【0023】

乳化重合を行う際の乳化剤としては、アニオン系やノニオン系乳化剤またはその両方を使用することができる。またその際のラジカル開始剤は、特に限定され

ないが、過硫酸塩のような水溶性の開始剤が好ましく使用できる。

【0024】

懸濁重合を行う際の懸濁安定剤としては、特に限定されず、メチルセルロース等の一般的に使用されるような水溶性ポリマーが使用できる。すなわち本発明の含フッ素重合体は、半導体製造用のレジスト材料として有用となる。

【0025】

【発明の実施の形態】

本発明によるレジスト材料においては、本発明中の含フッ素重合体の使用方法は特に限定はされないが、その例として、酸やアミンの発生によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が変化する高分子化合物として応用され、そのタイプはポジ型、ネガ型の両方に適用が可能である。その際に使用できる酸不安定性基としては、含フッ素ビニルエーテルまたは共重合成分に導入、あるいはそれらに複合して導入することでその目的が達せられる。その際は、本発明中の含フッ素重合体に加え、有機溶剤、光酸発生剤、その他添加剤によりレジストを構成することができる。また樹脂をブレンドにて使用すべく、その他の重合体を溶液中に任意の割合で混合させることも可能である。

【0026】

有機溶剤は本発明中の含フッ素重合体を溶解せしめ、コーティング材料とするものである。その有機溶剤は特に限定はされないが、アセトンやメチルエチルケトンのようなケトン類、エチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の多価アルコールまたはその誘導体、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル等のエステル類、キシレン、トルエン等の芳香族系溶剤、フロン等のフッ素系溶剤が例示され、これらは単独または併用することができる。

【0027】

光酸発生剤は特に制限はなく、化学増幅型レジストの酸発生剤として使用されるものの中から任意のものを選択して使用することができる。このような酸発生剤の例としては、ビススルホニルジアゾメタン類、ニトロベンジル誘導体類、オ

ニウム塩類、ハロゲン含有トリアジン化合物類、シアノ基含有オキシムスルホネート化合物類、その他のオキシムスルホネート化合物類が挙げられる。これらの酸発生剤は単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。その含有量は、高分子化合物100重量部に対して、通常0.5～20重量部の範囲で使用される。その他添加剤としては、溶解性抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、光増感剤、界面活性剤、増粘剤、レベリング剤、消泡剤、密着剤、クエンチャー等が例示される。

【0028】

本発明のレジスト材料の使用は、従来のフォトリソ技術と同様の方法で行える。例えば本発明の含フッ素重合体を、酸の発生によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が変化する高分子化合物として応用する場合は、シリコンウエハーにレジスト組成の溶液をスピコートした後に乾燥および成膜し、これに露光装置によりマスクを介してパターンを照射する。これを加熱、アルカリ現像することで樹脂層に所望のパターンを形成することができる。

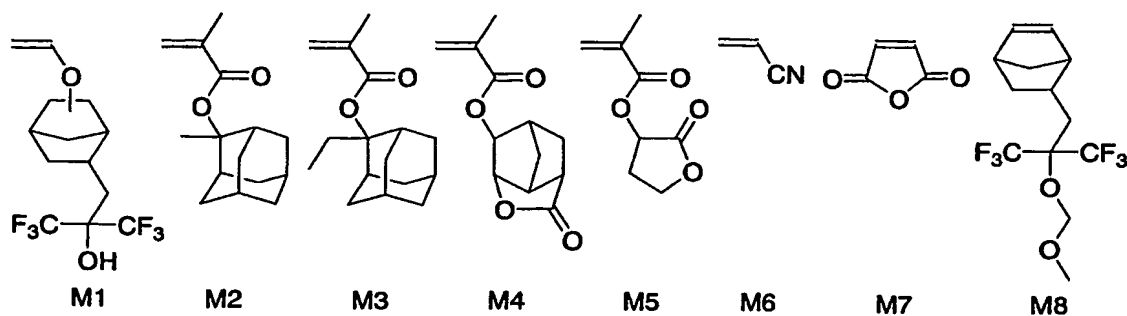
【0029】

【実施例】

次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。各実施例で使用したモノマー構造式を下記に示す。

【0030】

【化9】



【0031】

【実施例1】

50 mLのガラス容器に、上に示した5.0 gのM1、1.58 gのM2と、

0. 1 6 g のジ- t - ブチルパーオキシピバレート、6. 6 g の酢酸ブチルを入れ、窒素にて容器内を置換した。その後、反応容器を 6 0 °C に 2 0 時間保って反応を行った。反応終了後、冷却した反応液から、1 L の n - ヘキサンにてポリマーを再沈させ、ろ過、減圧乾燥により 3. 7 g の白色ポリマーを得た。得られたポリマーの G P C 測定 (Shodex 製 GPC SYSTEM-11) により求めたポリスチレン換算の重量平均分子量は 2 5, 4 0 0 であった。さらに、得られたポリマーはプロピレングリコールモノメチルアセテートに可溶であり、その溶液から作製した塗膜の 1 0 0 nm 厚み換算の 1 9 3 nm 波長での光透過率は 9 8 % であった。

【0 0 3 2】

[実施例 2]

5 0 mL のガラス容器に、上に示した 5. 0 g の M 1、1. 6 7 g の M 3 と、0. 2 3 g のジ- t - ブチルパーオキシピバレート、6. 7 g の酢酸ブチルを入れ、窒素にて容器内を置換した。その後、反応容器を 6 0 °C に 2 0 時間保って反応を行った。反応終了後、冷却した反応液から、1 L の n - ヘキサンにてポリマーを再沈させ、ろ過、減圧乾燥により 3. 5 g の白色ポリマーを得た。得られたポリマーの重量平均分子量は 2 0, 1 0 0 であった。さらに得られたポリマーはプロピレングリコールモノメチルアセテートに可溶であり、その溶液から作製した塗膜の 1 0 0 nm 厚み換算の 1 9 3 nm 波長での光透過率は 9 7 % であった。

【0 0 3 3】

[実施例 3]

5 0 mL のガラス容器に、上に示した 2. 5 g の M 1、1. 8 4 g の M 2、0. 8 8 g の M 4 と、0. 2 0 g のアゾビスイソブチロニトリル、2 6 g のトルエンを入れ、窒素にて容器内を置換した。その後、反応容器を 6 5 °C に 2 0 時間保って反応を行った。反応終了後、冷却した反応液から、1 L の n - ヘキサンにてポリマーを再沈させ、ろ過、減圧乾燥により 3. 4 g の白色ポリマーを得た。得られたポリマーの重量平均分子量は 1 5, 0 0 0 であった。さらに得られたポリマーはプロピレングリコールモノメチルアセテートに可溶であり、その溶液から作製した塗膜の 1 0 0 nm 厚み換算の 1 9 3 nm 波長での光透過率は 9 5 % であった。

【0034】

[実施例 4]

50 mL のガラス容器に、上に示した 2.5 g の M1、1.84 g の M2、0.21 g の M6 と、0.20 g のアゾビスイソブチロニトリル、23 g のトルエンを入れ、窒素にて容器内を置換した。その後、反応容器を 65℃ に 20 時間保って反応を行った。反応終了後、冷却した反応液から、1 L の n-ヘキサンにてポリマーを再沈させ、ろ過、減圧乾燥により 3.4 g の白色ポリマーを得た。得られたポリマーの重量平均分子量は 19,000 であった。さらに得られたポリマーはプロピレングリコールモノメチルアセテートに可溶であり、その溶液から作製した塗膜の 100 nm 厚み換算の 193 nm 波長での光透過率は 96% であった。

【0035】

[実施例 5]

50 mL のガラス容器に、上に示した 2.5 g の M1、1.84 g の M2、0.77 g の M7 と、0.20 g のアゾビスイソブチロニトリル、26 g のトルエンを入れ、窒素にて容器内を置換した。その後、反応容器を 65℃ に 20 時間保って反応を行った。反応終了後、冷却した反応液から、1 L の n-ヘキサンにてポリマーを再沈させ、ろ過、減圧乾燥により 3.1 g の白色ポリマーを得た。得られたポリマーの重量平均分子量は 13,000 であった。さらに得られたポリマーはプロピレングリコールモノメチルアセテートに可溶であり、その溶液から作製した塗膜の 100 nm 厚み換算の 193 nm 波長での光透過率は 96% であった。

【0036】

[実施例 6]

50 mL のガラス容器に、上に示した 2.5 g の M1、0.53 g の M5、1.50 g の M8 と、0.20 g のアゾビスイソブチロニトリル、23 g のトルエンを入れ、窒素にて容器内を置換した。その後、反応容器を 65℃ に 20 時間保って反応を行った。反応終了後、冷却した反応液から、1 L の n-ヘキサンにてポリマーを再沈させ、ろ過、減圧乾燥により 2.7 g の白色ポリマーを得た。得

られたポリマーの重量平均分子量は8,000であった。さらに得られたポリマーはプロピレングリコールモノメチルアセテートに可溶であり、その溶液から作製した塗膜の100nm厚み換算の193nm波長での光透過率は99%であった。

【0037】

【実施例7】

実施例3で得られたポリマーを10重量%の固形分濃度になるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解させ、次いでポリマー100重量部に対して、酸発生剤として、みどり化学製トリフェニルスルホニウムトリフレート[®]を2重量部になるように溶解し、0.2ミクロンのメンブランフィルターにてろ過してレジスト溶液を調製した。これをシリコンウェハー上にスピコートし、膜厚500nmのレジスト膜を得た。110℃でのプリベークの後、ArFエキシマレーザー193nmでの露光を行い、その後120℃でポストエクスポージャーベークを行った。次いで、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を使用し、23℃で1分間、パドル法により現像したのち、純水で洗浄し、乾燥した。その結果、レーザー未照射部位がテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に不溶であったのに対し、レーザー照射部は完全に溶解しており、レジストとして必要なポジ型挙動が観測された。

【0038】

【発明の効果】

本発明の含フッ素共重合体は、光の散乱や吸収が少なく、溶媒への溶解性に優れるといった特徴を有し、コーティングに適した透明なレジスト材料として有用となる。

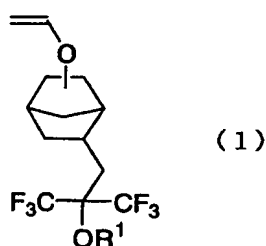
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 光の散乱や吸収が少なく、高透明性が要求されるポリマー材料となる透明な含フッ素共重合体ならびにその含フッ素共重合体を使用したレジスト材料を提供することにある。

【解決手段】 一般式(1)で表される含フッ素ビニルエーテル(A)およびモノマー(B)を主たるモノマー成分として共重合することにより得られる含フッ素共重合体であって、モノマー(B)がアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルから選ばれる少なくとも1種または2種以上のモノマーである含フッ素共重合体。

【化1】



(式中、 R^1 は-Hまたは炭素数1～8のアルキル基で、アルキル基の場合は酸素原子を含んでもよい。) 本発明の含フッ素共重合体は溶剤への溶解性、透明性に優れる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 2 2 9 2 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 2 0 0]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

山口県宇部市大字沖宇部 5 2 5 3 番地

氏 名

セントラル硝子株式会社